*01*

# Локализованные плазмоны в проводящих наночастицах: методы расчета

© *М.В. Давидович*

Национальный исследовательский Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,
410012 Саратов, Россия
e-mail: davidovichmv@info.sgu.ru

*Поступило в Редакцию 16 декабря 2024 г.*
*В окончательной редакции 16 декабря 2024 г.*
*Принято к публикации 16 декабря 2024 г.*

На основе классического электродинамического подхода и приближенного подхода на основе метода поверхностного плазмонного резонанса рассмотрены локализованные плазмоны в малых металлических и проводящих частицах. Показано, что приближенный подход дает хорошую точность в случае малых частиц с размерами порядка нескольких нанометров. Также приведены результаты на основе квазистатического интегрального уравнения для поверхностной плотности заряда и приближенные аналитические результаты для резонансных частот.

**Ключевые слова:** локализованные плазмоны, поверхностная проводимость, графен, фуллерены, интегральные уравнения, поверхностный плазмонный резонанс.

DOI: 10.61011/JTF.2025.05.60276.438-24

## Введение

Локализованные плазмоны (ЛП) — это электромагнитные колебания электронной плазмы малых металлических и полупроводниковых частиц, локализованные в их малых объемах. Такие частицы называют нанокластерами, квантовыми точками, метаатомами, квантовыми ящиками, когда размеры такого „ящика“ становятся порядка десятков нанометров и менее. Поскольку движение частиц плазмы ограничено по трем измерениям, такие объекты называют нульмерными (0D), в отличие от 1D-объектов — квантовых нитей или проволок, 2D-объектов — двумерного электронного газа (2DEG), например, в виде графена, тонких проводящих пленок и т.п., а также 3D-макрообъектов. Однако если квантовая нить ограничена по длине, ее тоже можно рассматривать как носитель ЛП. Пример — углеродная нанотрубка (УНТ) конечной длины, ограниченные в двух направлениях фрагменты графена и т.п. ЛП широко используются в медицине, медицинской физике и в физике в целом для взаимодействия с лазерными пучками, например, ЛП в золотых частицах, в фуллеренах и УНТ [1–5]. Проводящие наночастицы (нанокластеры) имеют сходство с молекулой, содержащей много атомов, которые имеют общие электроны проводимости [5–8]. Некий характерный размер (радиус) таких кластеров может изменяться от 1 nm (фуллерены C28, C60) до десятков и даже сотен нанометров. В частности, атомы в таких кластерах могут располагаться на поверхностях (фуллерены, УНТ, графен), а также в объеме (металлические наночастицы). Строгий подход при решении задачи о взаимодействии частиц размера порядка 1 nm (метаатомов) с электромагнитной волной (фотоионизация) требует решения квантовой задачи для уравнения Шредингера (УШ) с введением в гамильтониан вектор-потенциала волны. Однако если рассматриваются возбуждения с частотами не выше оптических, вполне можно использовать классический подход. Этот подход достаточно точен для проводящих частиц с размерами порядка 10 nm (например, золотых наночастиц), поскольку частоты возникающих ЛП лежат в оптическом диапазоне [1–3] в области поверхностного плазмонного резонанса (ППР). Фуллерены и УНТ можно описывать как проводящие оболочки. Число атомов может варьироваться от десятков (фуллерены C20, C28, C60) до сотен тысяч ($3.56 \cdot 10^5$ для медной наночастицы радиуса $r = 10$ nm). Рассматриваемые нанокластеры поддерживают ЛП — колебания с комплексными резонансными частотами [1–8]. Обычно требуется сопрячь резонансные частоты этих частиц с частотами лазеров, поэтому их определение необходимо. После возбуждения коротким лазерным импульсом колебания в ЛП затухают тем медленнее, чем больше добротность. Задача о возбуждении шаровой частицы дается классическим решением Ми, которое пригодно как для диэлектрической, так и для металлической частицы. Для фуллеренов подход, основанный на введении проводимости оболочки, рассмотрен в [9]. Кроме электродинамических подходов часто используют методы квантовой химии, на которых основаны стандартные пакеты программ типа Gaussian 9. Такими методами можно получить спектр низкочастотных колебаний и возбуждений кристаллической решетки кластера.

## 1. Квантовое рассмотрение

Рассматривая частицу в виде параллелепипеда $a_x, a_y, a_z$ как бесконечно глубокий трехмерный квантовый ящик (КЯ), или квантовую яму (КЯ), имеем волновую функцию (ВФ)

$$\psi_{n_x n_y n_z} = A_{n_x n_y n_z} \sin(n_x \pi x/a_x) \sin(n_y \pi y/a_y) \sin(n_z \pi z/a_z)$$

и уровни энергии

$$E_{n_x n_y n_z} = (\hbar\pi)^2 \left[(n_x/a_x)^2 + (n_y/a_y)^2 + (n_z/a_z)^2\right]/2m_e. \quad (1)$$

Здесь $m_e$ — масса электрона. В кубическом КЯ при размере 1 nm получим минимальную энергию 0.37 eV и примерно такие же расстояния между низшими уровнями. При размере 4 nm уже будет энергия 0.023 eV, т. е. уже меньше $k_B T$ при комнатной температуре. В таком КЯ с конечной высотой стенок (порядка работы выхода (РВ) из металла) уровней много, и они размываются за счет тепловых флуктуаций, образуя зону проводимости (ЗП) от нуля ЗП до энергии Ферми (ЭФ). В этом случае и при больших размерах можно использовать классический подход. В [2] критерий его использования обозначен как кластер с несколькими десятками атомов. Его можно считать весьма жестким. Однако уже при 1000 атомов (размер кластера порядка 1 nm) реальное расстояние между уровнями порядка 0.1 eV для металлов с РВ 3–5 eV, т. е. этот размер можно считать границей применимости классического подхода. В кластере с размером 10 nm число атомов уже порядка $10^6$. Так, для одномерной КЯ глубины 13.7 eV и толщины $t = 0.34$ nm (2DEG в графене) получаем два уровня из строгого уравнения [10] $E_1 = 1.77$ eV и $E_2 = 6.7$ eV вместо 3.466 eV и 13.86 eV для бесконечно глубокой КЯ. Поэтому оценки типа (1) завышенные. В качестве примера квантового подхода рассмотрим сферический КЯ радиуса $r_0$ с $V(r) = 0$, $r > r_0$ и $V(r) = -V_0$, $r < r_0$. Здесь отсчет энергии идет от свободного состояния электрона. Характеристическое уреавнение для низшей энергии с нулевым моментом импульса ($l = 0$) имеет вид [10]:

$$\cot\left(r_0\sqrt{2m_e(V_0 - |E|)}/\hbar\right) = -\sqrt{|E|/(V_0 - |E|)}, \quad (2)$$

причем уровни возникают, когда глубина КЯ больше минимальной: $V_0 > V_{\min} = (\pi\hbar/r_0)^2/(8m_e)$. При глубине 4.7 eV (серебряный шарик) его радиус должен удовлетворять условию $r_0 > \pi\hbar/\sqrt{(8m_e V_{\min})} = 0.141$ nm. В более малой частице при данном потенциале уровни не возникают. Это означает, что такую частицу следует рассматривать как полностью квантовый объект, т. е. рассматривать электроны в поле всех атомов, а приближение КЯ не применимо. При таком рассмотрении возникают пропорциональные $-Ze^2/|\mathbf{r} - \mathbf{r}_m|$ потенциалы отдельных атомов с координатами $\mathbf{r}_m$, и задача становится сугубо квантовой. Такие задачи точно не решаются [10]. Удобным подходом для их решения является теория функционала плотности [11]. В ней можно учесть все вклады в кинетическую и потенциальную энергии, связанные с распределением электронов с заданной плотностью, а также уровни энергии и потенциал ионизации (работу выхода). Мы рассматриваем квантовые модели для определения границы, когда можно применять классический подход. В более крупной частице с размером порядка 1 nm и более уровней много, и можно рассматривать ее как КЯ, или даже классически как объем с электронной плазмой и диэлектрической проницаемостью (ДП) $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_L(\omega) - \omega_p^2/(\omega^2 - i\omega\omega_e)$. Здесь первый член Лоренцев, а второй соответствует электронной восприимчивости по Друде. В общем случае наличия орбитального момента ($l \neq 0$) УШ для радиальной части ВФ имеет вид [12,13]:

$$\partial_{rr}^2 R + 2\partial_r R/r + \left[2m_e(E + V_0)/\hbar^2 - l(l+1)/r^2\right]R = 0, \quad (3)$$

где вне КЯ $V_0 = 0$. Обозначая $\kappa_0 = \sqrt{2m_e(V_0 - |E|)}/\hbar$ и $\kappa = i\sqrt{2m_e|E|}/\hbar$, а также вводя сферические функции Бесселя

$$\psi_m(kr) = \sqrt{\pi/(2kr)}\, J_{m+1/2}(kr),$$

$$\xi_m^{(2)}(kr) = \sqrt{\pi/(2kr)}\, H_{m+1/2}^{(2)}(kr),$$

имеем для решения уравнения (3): $R = A\psi(\kappa_0 r)$ внутри и $R = B\xi_l(|\kappa|r)$ вне КЯ. Отсюда $A\psi_l(\kappa_0 r_0) = B\xi_l(i\kappa r_0)$ и $A\kappa_0\psi_l'(\kappa_0 r_0) = Bi|\kappa|\xi_l'(i|\kappa|r_0)$, т. е. имеем характеристическое уравнение для определения уровней

$$\frac{\kappa_0\psi_l'(\kappa_0 r_0)}{\psi_l(\kappa_0 r_0)} = i\,\frac{|\kappa|\xi_l'(i|\kappa|r_0)}{\xi_l(i|\kappa|r_0)}, \quad (4)$$

где сферические функции второго рода $\xi_l$ выражаются через функции Макдональда. Уровни для (4) не зависят от квантового числа $l$ (вырождены). Минимальному отрицательному уровню соответствует $l = 0$ и уравнение (2). Рассмотрим металлическую частицу в форме цилиндра радиуса $r_0$ и высоты $h$. УШ имеет вид

$$\left|2m_e(E - V_0)/\hbar^2 + \rho^{-1}\partial_\rho + \partial_{\rho\rho}^2 + \rho^{-2}\partial_{\varphi\varphi}^2 + \partial_m^2\right|\psi(\rho, \varphi, z) = 0. \quad (5)$$

Решение внутри ищем в виде

$$\psi_m(\rho, \varphi, z) = R(\rho)H(z)\exp(im\varphi).$$

Метод разделения переменных дает

$$\left[\left(2m_e(E - V_0)/\hbar^2 - m^2\rho^{-2}\right)R(\rho) + \rho^{-1}R'(\rho) + R''(\rho)\right]/R(\rho) = -\frac{H''(z)}{H(z)} = \chi_0^2.$$

Решение имеет вид

$$H(z) = A_n\cos(n\pi z/h) + B_n\sin(n\pi z/h),$$

$$\lambda_{0n} = h/(\pi n), \quad R_{mn}(\rho) = C_{mn}J_m(\kappa_n\rho).$$

Оно разделяется на четное и нечетное по $z$. Функцию Неймана мы отбросили из-за ее особенности. Четная ВФ имеет вид

$$\psi(\rho, \varphi, z) = A_m C_{mn} J_m(\kappa_n\rho)\cos(n\pi z/h)\exp(im\varphi),$$

$$\kappa_n = \sqrt{2m_e(E - V_0)/\hbar^2 - (n\pi/h)^2}.$$

Однако ее нельзя сопрячь с ВФ во внешней области, поскольку там разделение переменных уже использовать нельзя, и задача о такой КЯ не имеет аналитического решения. Из УШ следует функционал для определения энергии:

$$E = -\frac{\int \Psi^*(r)(V_0 + \hbar^2\nabla^2/2m_e)\Psi(r)d^3r}{\int \Psi^*(r)\Psi(r)d^3r}. \quad (6)$$

Он определяет точные уровни. В нем следует интегрировать с точной ВФ по всему пространству. ВФ экспоненциально убывает при удалении от КЯ. Мы сделаем небольшую ошибку, если вместо точной ВФ возьмем ее значение в яме. Это значение можно разложить по найденным функциям. Например, для четной ВФ имеем разложение

$$\Psi(r) = \sum_{m,n} A_n C_{mn}\, J_m(\kappa_n\rho)\cos(n\pi z/h)\exp(im\varphi). \quad (7)$$

Подставив его в (6) и приравняв нулю производные по неизвестным коэффициентам, получим характеристическое уравнение в виде равенства нулю определителя, из которого можно найти все отрицательные уровни энергии, соответствующие четной ВФ. Также как и для сферической частицы, здесь имеется критерий: для применения классического подхода: $r_0$ и $h$ должны быть более 1 nm. В результате при использовании шести базисных функций в (7) для серебряной частицы с $r_0 = h/2 = 1$ nm получаем значение $E_1 = -0.186$ eV.

Квантовое решение задачи позволяет получить уровни энергии $E_n$. При воздействии на частицу электромагнитного поля в силу ее малости можно пренебречь пространственным распределением поля на частице и брать его в виде $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0\exp(i\omega\mathbf{t})$. Поле не строго гармоническое (имеет спектр около частоты $\omega$), т. е. начинает действовать в некий момент времени $t = t_0$ и заканчивается в момент $T$. Кроме того, на частицу действуют тепловые и другие поля, поэтому для возбужденного колебания могут иметь место спонтанные переходы. Для определения вероятности заселенности уровней на момент $T$ используют теорию возмещений [10,12], для чего необходимо вычислять матричные элементы возмущений квантовой механики [10,12]. Все возможные разрешенные переходы определяют спектр частот (колебаний) частицы.

## 2. Классическое рассмотрение — электродинамическая постановка задачи

В классическом подходе интересна как задача о возбуждении заданным полем $\mathbf{E}_{in}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0\exp(i\omega t - i\mathbf{kr})$ с зависимостью от времени $\exp(i\omega t)$, так и задача о собственных колебаниях, когда ищутся комплексные частоты $\omega_m = \omega'_m + i\omega''_m$. В настоящей работе рассмотрена вторая задача. Обычно добротности $Q_m = \omega'_m/(2\omega''_m)$ таких колебаний невелики. В задаче о возбуждении при малых размерах зависимостью $\exp(-i\mathbf{kr})$ также можно пренебречь. Однако частица может быть довольно большой, или находится в плотной среде, где волновой вектор $\mathbf{k}$ по модулю существенно больше $k_0 = \omega/c$. На основе решения задачи о возбуждении можно вычислить дипольный момент частицы и поляризацию единицы объема с такими частицами, т. е. эффективную ДП. Принципиально она зависит как о частоты, так и от $\mathbf{k}$, а также и формы частицы, т. е. является тензорной и определяет пространственную дисперсию. В случае плотной среды из таких частиц при определении ДП следует участь внутреннее поле [14].

Вектор-потенциал рассеянного или собственного поля имеет вид

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \int_V G(\mathbf{r} - \mathbf{r}', k_0)\mathbf{J}(\mathbf{r}')d^3r', \quad (8)$$

где обозначена функция Грина (ФГ) $G(\mathbf{r}, k_0) = (4\pi|\mathbf{r}|)^{-1} \times \exp(-ik_0|\mathbf{r}|)$. Поля из (8) выражаются как

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_{in}(\mathbf{r}) + (ik_0)^{-1}\eta_0\big(k_0^2\,\mathbf{A}(\mathbf{r}) + \nabla\otimes\nabla\mathbf{A}(\mathbf{r})\big), \quad (9)$$

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}) = \mathbf{H}_{in}(\mathbf{r}) + \nabla\times\mathbf{A}(\mathbf{r}), \quad (10)$$

где $\eta_0 = \sqrt{\mu_0/\varepsilon_0}$ и введены возбуждающие поля. В (8) входит плотность тока поляризации $\mathbf{J}(\mathbf{r}) = i\omega\varepsilon_0\big(\varepsilon(\mathbf{r})-1\big)\mathbf{E}(\mathbf{r})$ в объеме частицы $V$. Эти уравнения позволяют сформулировать несколько видов объемных интегральных уравнений (ИУ) и интегродифференциальных уравнений (ИДУ) как для задач рассеяния, так и задач о свободных (собственных) колебаний в произвольных наночастицах [15]. В настоящей работе будем рассматривать свободные колебания в однородных металлических наночастицах, описываемые ДП в форме Друде–Лоренца $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_L(\omega) - \omega_P^2/(\omega^2 - i\omega\omega_c)$, а также в углеродных нанокластерах. Терм Лоренца $\varepsilon_L$ в ИК и оптическом диапазонах можно считать постоянным и положительным. Так, для серебра $\varepsilon_L = 9.3$, плазменная частота (ПЧ) $\omega_P = 1.57\cdot10^{16}$, а частота столкновений (ЧС) $\omega_c = 3.46\cdot10^{13}$ Hz. Соответственно проводимость серебра на постоянном токе равна $\sigma_0 = \omega_P^2\varepsilon_0/\omega_c = 6.29\cdot10^7$, а реальная часть ДП $\varepsilon'(\omega) = 0$ на частоте $\omega = 5.148\cdot10^{15}$ Hz. Далее часто ЧС будем полагать равной нулю, т. е. пренебрегать диссипацией и учитывать только радиационные потери. В случае фуллеренов и УНТ (8) следует рассматривать как интеграл по их поверхности от поверхностной плотности тока $\mathbf{j}(\omega) = \sigma(\omega)\mathbf{E}_\tau(\omega)$, при этом удельную (объемную) проводимость $i\omega\varepsilon_0\big(\varepsilon(\mathbf{r}-1)\big)$ следует заменить на поверхностную $\sigma$, что означает ИУ для поверхностного электрического поля $\mathbf{E}_\tau(\omega)$ или поверхностной плотности тока $\mathbf{j}(\omega)$. Использование ИУ и ИДУ приводит к достаточно сложным и неявным алгоритмам.

В настоящей работе мы сравниваем основанный на уравнении (8) с применением ИУ и ИДУ строгий подход с приближенным подходом, базирующимся на рассмотрении поверхностных плазмонов (ПП) с ППР. Частота

ППР определяется как $\omega_{spr} = \sqrt{\omega_P^2/(1+\varepsilon_L) - \omega_c^2/4}$ и при малой ЧС $\omega_c$ равна $\omega_{spr} = \tilde{\omega}_P = \omega_P/\sqrt{1+\varepsilon_L}$. Такое приближение позволяет получать простые явные формулы для резонансных частот. Приближенный подход для проводящих оболочек может быть основан на том, что имеются уравнения для поверхностных $E$-плазмонов $k_s = k_0\sqrt{1-4/\xi^2(\omega)}$ и $H$-плазмонов $k_s = k_0\sqrt{1-\xi^2(\omega)/4}$, где $\xi(\omega) = \sigma(\omega)\sqrt{\mu_0/\varepsilon_0}$ — нормированная поверхностная проводимость оболочки [16]. Эти уравнения строго справедливы при достаточно больших радиусах кривизны (для плоских проводящих поверхностей типа графена). Далее введены постоянные распространения $k_s$ вдоль некой замкнутой дуги $s$ с периметром $L_s$ на поверхности. В силу замкнутости имеем уравнения $k_s L_s = 2k\pi$, $k = 1, 2, \ldots$, или $\omega\sqrt{1-4/\xi^2(\omega)} = 2k\pi c/L_s$, $\omega\sqrt{1-\xi^2(\omega)/4} = 2k\pi c/L_x$, $k = 1, 2, \ldots$. Они и определяют резонансные условия. Для фуллерена C60 имеем $L_s = 2.25$ nm, т. е. даже при замедлениях порядка 100 возможные минимальные частоты лежат в УФ диапазоне, где обычная поверхностная проводимость теряет смысл. Однако при УФ частотах с квантами более 3 eV все атомы углерода ионизируются, т. е. при воздействии жесткого УФ лазера оболочку фуллерена можно рассматривать как плазму, в которой каждый атом отдает в нее четыре валентных или даже все шесть электронов. Такая оболочка описывается как 2DEG [9]. Более низкочастотные спектры соответствуют фуллеренам с большими радиусами и числами атомов. При радиусе $r$ сферы с поверхностью $S = 4\pi r^2$ для поверхностной плотности атомов углерода $n_S = 3.82 \cdot 10^{19}\,\mathrm{m}^{-2}$ имеем нормированную поверхностную проводимость $\xi = ik_0 t\big(1 - \omega_P^2/(\omega^2 - i\omega\omega_c)\big)$. В ней $\omega_P^2 = e^2 n_S/(\varepsilon_0 m_e t)$, где $t$ — толщина оболочки порядка 0.1 nm (порядка размера атома). Для графена можно брать $t = 0.34$ nm — это расстояние между слоями графена в альфа-графите, т. е. примерный размер электронной оболочки для $\pi$-электронов. В области плазмоники $\omega \sim \omega_P = 1.2 \cdot 10^{16}$ проводимость мала: $\xi \approx -i\omega(t/c)(\omega_P^2/\omega^2) \sim -i03 \cdot 10^{-2}$, поэтому максимальное замедление плазмонов $n = \sqrt{1-4/\xi^2(\omega)}$ не более 600, т. е. резонансные частоты лежат в УФ диапазоне.

## 3. Квазистатические формулы

ЛП соответствуют квазистатические решения уравнений Максвелла, т. е. везде далее считается $k_0 r = \omega r/c \ll 1$, где $r$ — некий характерный размер частицы. Для дальнейшего удобно ввести частоту $\omega_r = c/r$, соответствующую обратному времени прохода светом дистанции $r$, а также характерные частоты $\omega_0 = \omega_P/\sqrt{\varepsilon_L}$, $\tilde{\omega}_P = \omega_P/\sqrt{\varepsilon_L + 1}$ соответственно объемного $\varepsilon(\omega_0) = 0$ и поверхностного $\varepsilon(\tilde{\omega}_P) = -1$ плазмонных резонансов. Частоты $\omega_0$ и $\tilde{\omega}_P$ близки, а все резонансы группируются около них. Формулы можно записывать, используя как первую, так и вторую частоту. Здесь мы пренебрегли диссипацией. Если ее учесть, получим

$$\omega_0 = \sqrt{\omega_P^2/\varepsilon_L - \omega_c^2} \approx \omega_P/\sqrt{\varepsilon_L} - \omega_c^2\sqrt{\varepsilon_L}/(2\omega_P)$$

и

$$\tilde{\omega}_P \approx \omega_P/\sqrt{\varepsilon_L + 1} - \omega_c^2\sqrt{\varepsilon_L + 1}/(2\omega_P),$$

т. е. значения этих частот немного уменьшаются. Для радиуса 1 nm $\omega_r = 3 \cdot 10^{17}$ Hz, и для металлических частиц с радиусом $r < 10$ nm всегда $\omega_P/\omega_r < 1$. Для УНТ низкочастотные плазмоны соответствуют их длинам $L$, поскольку их радиусы существенно меньше $r \ll L$. Эти частоты приближенно определяются из уравнения $k_0 L\sqrt{1-4/\xi^2(\omega)} = m\pi$, $m = 1, 2, \ldots$ и могут лежать в ИК диапазоне, а для длинных УНТ даже в ТГц диапазоне. Такие колебания низкодобротные.

Квазистатическое уравнение для диэлектрического тела запишем в виде $\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -\nabla\varphi(\mathbf{r})$, $\varphi(\mathbf{r}) = -\nabla\mathbf{A}(\mathbf{r})$, пренебрегая в (2) $k_0^2\mathbf{A}(\mathbf{r})$ по сравнению с $\nabla\otimes\nabla\mathbf{A}(\mathbf{r})$. В силу свойства $\nabla G(\mathbf{r}-\mathbf{r}') = -\nabla' G(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ действие оператора $\nabla$ на $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ в (1) приводит к объемному интегралу от $G(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\nabla'\mathbf{J}(\mathbf{r}')$ плюс поверхностный интеграл от потока вектора $-G(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\mathbf{J}(\mathbf{r}')$. На поверхности $\mathbf{v}(\mathbf{r})\,\mathbf{J}(\mathbf{r}) = 0$, и поверхностный интеграл равен нулю. В силу закона сохранения заряда имеем $\nabla'\mathbf{J}(\mathbf{r}') = -i\omega\xi(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$, где $\xi(\mathbf{r})$ — поверхностная плотность заряда, а точка $\mathbf{r}$ принадлежит поверхности. Действительно, в частице с однородной ДП в однородной частице объемных зарядов нет. Поэтому на поверхности имеем уравнение для нормальной компоненты поля

$$\nu(\mathbf{r})\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -\nabla\varphi(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\varepsilon_0}\oint\limits_S \nu(\mathbf{r})\nabla G(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\xi(\mathbf{r}')dr'^2. \tag{11}$$

Эта компонента $E_\nu$ в (11) определяется как потенциал двойного слоя и имеет скачок $E_\nu^+/E_\nu^- = \varepsilon$ при переходе точки наблюдения через поверхность — границу частицы. Обозначая в (11) интеграл как $I$, имеем $\varepsilon_0 E_\nu^+ = \varepsilon_0 I + \xi/2$ и $\varepsilon_0 E_\nu^- = \varepsilon_0 I - \xi/2$. Определяя скачок, получаем результат $\xi = 2\varepsilon_0 I(\varepsilon-1)/(1+\varepsilon)$. Таким образом, квазистатическую задачу можно сформулировать на основе квазистатического ИУ для поверхностной плотности заряда $\xi(\mathbf{r})$ [2,3]:

$$\xi(\mathbf{r}) = 2\,\frac{1-\varepsilon}{1+\varepsilon}\oint\limits_S \nu(\mathbf{r})\nabla G(\mathbf{r}-\mathbf{r}', k_0)\xi(\mathbf{r}')d^2r'. \tag{12}$$

Уравнение (12) дает квазистационарное распределение поверхностного заряда ЛП [2,3]. Его частотная зависимость определяется зависимостью $\varepsilon(\omega)$. При переходе через границу частицы имеет место скачок нормальной компоненты электрического поля: $E_\nu(\mathbf{r}+0) = \varepsilon E_\nu(\mathbf{r}-0)$. Со значением поля можно связать поверхностную плотность заряда: $\xi(\mathbf{r}) = \varepsilon_0(1-1/\varepsilon)E_\nu(\mathbf{r}+0)$, поэтому ИУ можно сформулировать и относительно нее. Для плазмоники характерно условие $\varepsilon \approx -1$, и тогда для существования ненулевого распределения заряда интеграл на частоте $\tilde{\omega}_P$ должен быть близок к нулю. Уравнение (12) позволяет находить частоты квазистатического резонанса.

Рассмотрим частицу в виде шара. Для ФГ при $r > r'$ в сферической системе координат имеем представление [13]

$$G(\mathbf{r}-\mathbf{r}', k_0) = \frac{k_0}{4\pi i}\sum_{n=0}^{\infty}(2n+1)P_n\big(\cos(\gamma)\big)\psi_n(k_0 r')\xi_n^{(2)}(k_n r),$$

$$\partial_r G(\mathbf{r}-\mathbf{r}', k_0) = \frac{k_0}{4\pi i}\sum_{n=0}^{\infty}(2n+1)P_n\big(\cos(\gamma)\big) \times \psi_n(k_0 r')\partial_r\,\xi_n^{(2)}(k_n r),$$

$$P_n\big(\cos(\gamma)\big) = \cos(\theta)\cos(\theta') + \sin(\theta)\sin(\theta')\cos(\varphi-\varphi').$$

Взяв распределение поверхностной плотности заряда $\xi_{nm}(\mathbf{r}) = P_n^m(\theta)\exp(-im\varphi)$, видим, что эта функция удовлетворяет ИУ (12). Действительно, выполняя интегрирование с разложением полиномов Лежандра по присоединенным функциям Лежандра, получим

$$\int_0^{2\pi} P_n\big(\cos(\gamma)\big)\exp(-im\varphi')d\varphi' = 2\pi\exp(-im\varphi)\,\frac{(n-m)!}{(n+m)!} \times P_n^m\big(\cos(\theta)\big)P_n^m\big(\cos(\theta')\big),$$

а затем после интегрирования по $\theta'$ найдем

$$1 = \frac{1-\varepsilon}{1+\varepsilon}\,\frac{-2ik_0 r^2}{2n+1}\,\psi_n(k_0 r')\partial_r\xi_n^{(2)}(k_0 r).$$

Это уравнение для определения резонансных частот. Как видно, они также вырождены по $m$. Выражая отсюда ДП, имеем $\varepsilon = -(1-\alpha_n)/(1+\alpha_n)$ или $\varepsilon = -1 + 2\alpha_n/(1+\alpha_n)$. Здесь величина $\alpha_n = -2i\big(k_0 r^2/(2n+1)\big)\psi_n(k_0 r')\partial_r\xi_n^{(2)}(k_0 r)$ комплексная. Выражая функции $\psi_n$ и $\xi_n^{(2)}$ через функции Бесселя $J_{n+1/2}(k_0 r)$ и Ганкеля $H_{n+1/2}^{(2)}(k_0 r)$, а также используя асимптотические формулы для малых аргументов, в первом порядке найдем $\alpha_n = -2\pi(n+1)/(2n+1)^2$. Имеем $\alpha_1 = -4\pi/9$, а при больших индексах $\alpha_n = -\pi/(2n)$. Теперь резонансные частоты принимают вид

$$\omega_n = \tilde{\omega}_P\sqrt{\frac{1}{1-2\alpha_n/[(\varepsilon_L+1)(1+\alpha_n)]} + i\,\frac{\omega_n\omega_c}{\tilde{\omega}_P^2}} \approx \tilde{\omega}_P\sqrt{1 + \frac{2\alpha_n}{(\varepsilon_L+1)(1+\alpha_n)} + i\,\frac{\omega_n\omega_c}{\tilde{\omega}_P^2}}. \qquad (13)$$

Таким образом, частоты спектра (13) сгущаются к частоте поверхностного плазмонного резонанса $\tilde{\omega}_P$.

Для металлических шаровых частиц с ДП $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_L - \omega_P^2/\omega^2$ спектр локализованных плазмонов хорошо описывается квазистатической формулой [2,3]

$$\omega_n = \omega_P/\sqrt{\varepsilon_L + 1 + 1/n - 4k_0 r/5},\ \ n = 1, 2, \ldots. \qquad (14)$$

В обозначениях $\tilde{\omega}_P$ и $\omega_r$, отсюда имеем

$$\omega_n \approx \tilde{\omega}_P\left(1 - \frac{1/n - 4(\tilde{\omega}_P/\omega_r)/5}{2(\varepsilon_L+1)}\right), \qquad (15)$$

т. е. частоты спектра сгущаются к частоте $\tilde{\omega}_P$, а при больших $n$ частота (15) близка к (13). Для учета диссипации достаточно сделать замену $\omega_m \to \omega_m + i\omega_c$. Как видно, приближенные решения приводят к условию $\varepsilon(\omega) \approx -1$, т. е. $\omega_m \approx \tilde{\omega}_P$. Для металлов $\tilde{\omega}_P \sim \omega_P/3$, т. е. это оптический диапазон.

Приближенно частоты металлического шара можно также найти, рассматривая движение плазмона вдоль экваториальной или меридиональной окружностей шара, считая, что постоянная распространения описывается дисперсионным уравнением (ДУ) Ценнека $k_\varphi = k_\theta = k_0\sqrt{\varepsilon(\omega)/\big(\varepsilon(\omega)+1\big)}$. Накладываем условие резонанса $2\pi r k_\varphi = 2m\pi$. Тогда для замедления получим

$$\sqrt{\varepsilon(\omega_m)/\big(\varepsilon(\omega_m)+1\big)} = -\alpha_m = m\omega_r/\omega_m.$$

Здесь величина $\alpha_m$ большая, т. е. соотношение выполняется при $\varepsilon(\omega_m) = -1 - 1/(\alpha_m^2 - 1) \approx -1$ или при $\omega_m = \tilde{\omega}_P/\sqrt{1 + 1/(\alpha_m^2-1)/(\varepsilon_L+1)}$. В правой части этого неявного уравнения заменим $\omega_m$ на $\tilde{\omega}_P$:

$$\omega_m \approx \tilde{\omega}_P \Bigg/ \sqrt{1 + \frac{1}{(\varepsilon_L+1)[(m\omega_r/\tilde{\omega}_P)^2 - 1]}} \qquad (16)$$

или

$$\omega_m \approx \tilde{\omega}_P - \tilde{\omega}_P/[2(\varepsilon_L+1)(m\omega_r/\tilde{\omega}_P)^2].$$

Также можно записать

$$\omega_m = \omega_0 \Bigg/ \sqrt{1 + \frac{1}{\varepsilon_L[1 - (m\omega_r/\omega_m)^{-2}]}}$$

или

$$\omega_m \approx \tilde{\omega}_P \Big/ \Big[1 + 1/\sqrt{(\varepsilon_L+1)(m\omega_r/\tilde{\omega}_P)^2}\Big]^{1/2},$$

что согласуется с (16). Таким образом, зависимость (16) близка к (14), а спектральные частоты также сгущаются к частоте $\tilde{\omega}_P$.

Рассмотрим цилиндрическую частицу высоты $h$ и радиуса $R$. ФГ в цилиндрической системе имеет вид [13]

$$G = \frac{1}{4\pi i}\sum_{m=-\infty}^{\infty}\exp\big(-im(\varphi-\varphi')\big) \times \int_0^{\infty}\frac{\exp\big(-\sqrt{\kappa^2-k_0^2}\,|z-z'|\big)J_m(\kappa\rho)J_m(\kappa\rho')}{\sqrt{\kappa^2-k_0^2}}\,\kappa d\kappa. \qquad (17)$$

Рассматривая малую высоту $h \ll R$, можно пренебречь зарядом на боковой поверхности, и рассмотреть только компоненту $E_{zn} = J_n(\rho k_0\sqrt{\varepsilon})\exp(-in\varphi)$. Она удовлетворяет двумерному уравнению Гельмгольца с $\partial_z = 0$. Соответственно $\xi_n(\mathbf{r}) = \varepsilon_0(\varepsilon-1)J_n(\rho k_0\sqrt{\varepsilon})\exp(-in\varphi)$. При дифференцировании (17) по $z$ возникает множитель $-i\sqrt{k_0^2-\kappa^2}\,\mathrm{sgn}(z-z')$. Образуем из (12) функционал, умножив на $\xi_n(\mathbf{r})$ и проинтегрировав по объему. Интеграл

$$I(\kappa)=-i\int_{-h/2}^{h/2}\int_{-h/2}^{h/2}\mathrm{sgn}(z-z')\exp\left(-\sqrt{\kappa^2-k_0^2}\,|z-z'|\right)dz\,dz'$$

вычисляется довольно просто, и мы его не приводим. Интегрирование по углу дает $2\pi\delta_{nm}$, т.е. сумма исчезает. В результате получаем характеристическое уравнение

$$\frac{2(1-\varepsilon)\int\limits_0^\infty\int\limits_0^R\int\limits_0^R I(\kappa)J_n(\kappa\rho)J_n(\kappa\rho')\rho\rho'd\rho d\rho'\kappa d\kappa}{(1+\varepsilon)h\int\limits_0^R J_0^2(\rho k_0\sqrt{\varepsilon})\rho dr}=1. \quad (18)$$

Оно приближенное. Его точность тем выше, чем меньше высота. Записывая его в виде $(1-\varepsilon)/(1+\varepsilon)=\alpha_n^2$, находим резонансные часты для больших величин $\alpha_n^2$. При больших $n$ функции Бесселя в числителе (18) осциллируют, и двойной интеграл мал, т.е. величина $\alpha_n^2$ велика. Несколько более сложно получить приближения с учетом вариаций поля по высоте. В другом предельном случае $h\gg R$ можно взять только компоненту

$$E_{\rho nk}=J_k\left(\rho k_0\sqrt{\varepsilon}\right)\exp(-ik\varphi)\cos(n\pi z/h)$$

Обозначим

$$\tilde{I}_n(\kappa)=\int_{-h/2}^{h/2}\int_{-h/2}^{h/2}\cos^2(n\pi z/h)\exp\left(-\sqrt{\kappa^2-k_0^2}\,|z-z'|\right)dz\,dz'.$$

Тогда характеристическое уравнение принимает вид

$$\frac{2(1-\varepsilon)\int\limits_0^\infty\int\limits_0^R\int\limits_0^R \frac{I_n(\kappa)J_k'(\kappa\rho)J_k(\kappa\rho')}{\sqrt{\kappa^2-k_0^2}}\rho\rho'd\rho d\rho'\kappa^2 d\kappa}{(1+\varepsilon)h\left(1+(-1)^n/(2n\pi)\right)\int\limits_0^R J_k^2\left(\rho k_0\sqrt{\varepsilon}\right)\rho dr}=1. \quad (19)$$

Несколько первых резонансных частот ЛП приближенно определяются из уравнения

$$\sqrt{\varepsilon(\omega_m)/\left(\varepsilon(\omega_m)+1\right)}=\alpha_m=mc/(\omega_m R),$$

т.е. описываются формулой (16) с заменой или $r\to R$. При большом радиусе величина $\alpha_m$ может не быть большой и даже быть порядка единицы. Это соответствует большой по модулю ДП $\varepsilon(\omega_m)$, что характерно для низкой резонансной частоты и малых индексов $m$. В этом случае $\omega_m=m\left(1+1(2\varepsilon(\omega_m))\right)c/R$. Пусть, например, $m=1$ и $R=600\,\mathrm{nm}$. Тогда $c/R=5\cdot10^{14}\,\mathrm{Hz}$ и $\varepsilon=-347,\ 4-59i$. Взяв в первом приближении $\omega_1=5\cdot10^{14}\,\mathrm{Hz}$, найдем уточнение $\omega_1=5\cdot10^{14}(1-0.0014+0.00024i)$. Это ЛП ИК диапазона. Увеличение $m$ опять приводит к большим $\alpha_m$ и к сгущению спектра около частоты ППР. Здесь потери малы, поскольку ЛП образуется как резонанс поверхностного плазмона, идущего почти со скоростью света и имеющего малые потери. Рассмотренная частица имеет еще один характерный размер $L_s=4R+2h$. Он может быть больше $2\pi R$, и в случае частоты $\Omega_m=mc/L_s$, лежащей в ИК диапазоне, первые резонансные частоты могут быть еще более низкими. Для подтверждения этого запишем условие резонанса, обозначая $\Omega_m=mc/L_s$: $\omega_m=\Omega_m\sqrt{1+[\varepsilon_L-(\omega_P/\omega_m)^2]^{-1}}$. Если $\omega_P/\Omega_m\gg\varepsilon_L$, реализуется случай $\omega_m\approx\Omega_m$. Если же $\varepsilon_L-(\omega_P/\omega_m)^2\approx-1$, квадратный корень становится малым, и тогда $\omega_m\approx\tilde{\omega}_P\ll\Omega_m$. Для цилиндра с ЛП вдоль окружности индекс $m$ азимутальный. Для плазмона вдоль диаметров и образующих этот индекс уже характеризует радиальные осевые зависимости полей. При большом радиусе можно ожидать, что потери на излучение малы. Рассмотрим еще цилиндрическую металлическую частицу (капсулу) высоты $h$ и радиуса $R$ с двумя полушарами радиуса $R$ на концах. Низшие частоты ЛП такой капсулы приближенно опишем уравнением $\omega_m\sqrt{\varepsilon/(\varepsilon+1)}=\alpha_m=\Omega_m/\omega_m$, $\Omega_m=mc/(R+h/\pi)$. Оно такое же, как и (9) при замене $m\omega_P\to\Omega_m$. Однако для такой частицы возможны и моды (16) с заменой $r\to R$.

## 4. Строгие формулы

Для произвольной объемной частицы строгая классическая задача может быть сформулирована на основе ИУ или ИДУ [15]. В случае сферической поверхности задача имеет аналитическое решение. Для задачи о возбуждении шара плоской волной это решение Ми. Используя потенциалы Дэбая и сшивая поля при моделировании частицы проводящей оболочкой, нетрудно получить для $E$-мод и $H$-мод уравнения для поверхностных ЛП в фуллеренах:

$$\xi\,\partial_x\psi_n^-(\chi_0)=i[f_n\psi_n^+(\chi_0)-\varepsilon\psi_n^-(\chi_0)], \quad (20)$$

$$\xi\,\psi_n^-(\chi_0)=i[g_n\partial_y\psi_n^+(\chi_0)-\partial_x\psi_n^-(\chi_0)]. \quad (21)$$

В них $\xi=\sigma\eta_0$, $\chi_0=k_0r_0$, $r_0$ — радиус частицы, введены функции Риккати–Бесселя $\psi_n^-(x)=\sqrt{\pi x/2}J_{n+1/2}(x)$ и Риккати–Ханкеля $\psi_n^+(x)=\sqrt{\pi x/2}H_{n+1/2}^{(2)}(x)$, а также коэффициенты

$$f_n=\frac{\partial_r\psi_n^-(\chi_0)}{\partial_r\psi_n^+(\chi_0)}=\varepsilon^{1/4}\frac{\chi_0J_{n-1/2}(\chi_0)-nJ_{n+1/2}(\chi_0)}{\chi_0H_{n-1/2}^{(2)}(\chi_0)-nH_{n+1/2}^{(2)}(\chi_0)}, \quad (22)$$

$$g_n=\frac{\psi_n^-(\chi_0)}{\psi_n^+(\chi_0)}=\varepsilon^{1/4}\frac{J_{n+1/2}(\chi_0)}{H_{n+1/2}^{(2)}(\chi_0)}. \quad (23)$$

В работе [9] на основе такого подхода исследованы ЛП в фуллеренах и дифракция на них. Свободные колебания для мод $E_{nm}$ и $H_{nm}$ шаровых частиц описываются уравнениями [17]

$$\frac{n}{k_0r}(\varepsilon-1)+\frac{J_{n-1/2}(k_0r\sqrt{\varepsilon})}{J_{n+1/2}(k_0r\sqrt{\varepsilon})}=\sqrt{\varepsilon}\frac{H_{n-1/2}^{(2)}(k_0r)}{H_{n+1/2}^{(2)}(k_0r)}, \quad (24)$$

$$\frac{J_{n-1/2}(k_0 r\sqrt{\varepsilon})}{J_{n+1/2}(k_0 r\sqrt{\varepsilon})} = \frac{H^{(2)}_{n-1/2}(k_0 r)}{\sqrt{\varepsilon}\, H^{(2)}_{n+1/2}(k_0 r)}. \qquad (25)$$

Здесь $n = 1, 2, \ldots$ — меридиональный индекс, соответствующий зависимости $P_n^m(\theta)$, а по азимутальному индексу m с зависимостью $\exp(-im\varphi)$ имеет место вырождение. Уравнения (24) и (25) для $n = 1$ можно записать в виде

$$\frac{\sin(k_0 r\sqrt{\varepsilon})}{\sin(k_0 r\sqrt{\varepsilon})/(k_0 r\sqrt{\varepsilon}) - \cos(k_0 r\sqrt{\varepsilon})} = \frac{\sqrt{\varepsilon} k_0 r}{1 + i(k_0 r)} + \frac{1-\varepsilon}{k_0 r} = \alpha, \qquad (26)$$

$$\sqrt{\varepsilon}\,\frac{\sin(k_0 r\sqrt{\varepsilon})}{\sin(k_0 r\sqrt{\varepsilon})/(k_0 r\sqrt{\varepsilon}) - \cos(k_0 r\sqrt{\varepsilon})} = \frac{k_0 r}{1 + i(k_0 r)} = \beta, \qquad (27)$$

или как

$$\tan(k_0 r\sqrt{\varepsilon})\big(1 - \alpha/(k_0 r\sqrt{\varepsilon})\big) = -\alpha$$

и

$$\tan(k_0 r\sqrt{\varepsilon})\big(1 - \beta/(k_0 r\varepsilon)\big) = -\beta/\sqrt{\varepsilon}$$

Первое уравнение при $|k_0 r\sqrt{\varepsilon}| \ll 1$ принимает вид

$$\tan(k_0 r\sqrt{\varepsilon}) \approx \alpha(k_0 r)^3\varepsilon/3$$

и точно выполняется при $\varepsilon = 0$. Второе уравнение запишем

$$\sqrt{\varepsilon}\tan(k_0 r\sqrt{\varepsilon}) = \beta\big[\tan(k_0 r\sqrt{\varepsilon})/(k_0 r\sqrt{\varepsilon}) - 1\big].$$

Оно также точно выполняется при $\varepsilon = 0$, т. е. оба уравнения имеют вырожденное решение $\omega = \omega_0$. При этом уравнения не дают радиационные потери. С учетом омических потерь можно написать $\omega = \omega_0 + i\omega_c$. Учитывая диссипацию, можно уточнить резонансную частоту для (27):

$$\omega_1' = \mathrm{Re}(\omega_1) = \omega_0$$
$$\times\sqrt{1 + \frac{\omega_c}{3\omega_0}\left(3 - \frac{(k_0 r)^4}{1 + (k_0 r)^2}\right) - \frac{\omega_c^2}{3\omega_0^2}\left(3 - \frac{(k_0 r)^3}{1 + (k_0 r)^2}\right)}.$$

В этой формуле величина $k_0 r = \omega_0/\omega_r$ весьма малая, поэтому $\omega_1' \approx \omega_0 + \omega_c/2$. Аналогично, уточняя корень в (26), получим $\varepsilon - (k_0 r)^2\varepsilon^2/9 = 0$. Здесь вклад второго члена мал по сравнению с первым, поэтому достаточно положить нулю реальную часть ДП: $\varepsilon_L - \omega_p^2/(\omega^2 + \omega_c^2) = 0$, откуда

$$\omega' = \omega_0\sqrt{1 - \omega_c^2/\omega_0^2} = \omega_0 - \omega_c^2/(2\omega_0),$$

т. е. диссипация снимает вырождение. Следующие моды $n = 2$ можно назвать квадрупольными. Их резонансные частоты без диссипации также удовлетворяют условию $\varepsilon = 0$, однако диссипация приводит к небольшому отличию их от $\omega_0$. Используя разложения цилиндрических функций в (24) и (25), можно показать, что частоты спектра ЛП сгущаются к частоте $\omega_0$.

Для вывода части формул для сложных частиц мы использовали ДУ Ценнека, полученное для плоской поверхности. В случае частицы в среде следует взять модификацию этого уравнения [2], учитывающую ДП среды. Конечно это приближение. Однако для малых хорошо проводящих частиц оно приводит к резонансным частотам в области ППР, хорошо соответствующих другим методам, в том числе и точным для сферических частиц. Резонансы в ИК диапазоне, где ПП чуть замедленные, могут оказаться менее точными. Во всяком случае, такие плазмоны при движении по криволинейным поверхностям могут излучать энергию, смещая резонансную частоту и приводя к низкой добротности. В случае возбуждения ИК лазером низкая добротность не является критическим параметром.

Проверку полученных результатов желательно провести по точным формулам. Рассмотрим симметричную моду $E_{0n}$ металлического цилиндра. Пусть электрическое поле в нем имеет вид:

$$E_z = E_0 J_0\big(\rho\sqrt{k_0^2\varepsilon - k_{zn}^2}\big)\cos(k_{zn} z),$$

$$E_\rho = ik_z E_0 J_1\big(\rho\sqrt{k_0^2\varepsilon - k_{zn}^2}\big)\cos(k_z z)/\sqrt{k_0^2\varepsilon - k_{zn}^2},$$

$E_\varphi = 0$, где $k_{zn} = n\pi/h$. Внутри оно удовлетворяет волновому уравнению Гельмгольца. Отметим, что при малых размерах менее размера скин-слоя поле полностью проникает в частицу, при этом следует учитывать комплексный характер ДП. Вне резонатора надо построить другое решение, удовлетворяющее уравнению Гельмгольца при $\varepsilon = 1$ и условию излучения (в случае частицы в среде с некой ДП среды $\tilde{\varepsilon}$). На границе цилиндра нет касательных компонент электрического поля. Также для этой моды $H_\rho = 0$ и $H_z = 0$. Магнитное поле имеет единственную компоненту. Внутри она равна

$$H_\varphi = -i\omega\varepsilon_0\varepsilon E_0 J_1\big(\rho\sqrt{k_0^2\varepsilon - k_{zn}^2}\big)\cos(k_z z)/\sqrt{k_0^2\varepsilon - k_{zn}^2}. \qquad (28)$$

Таким образом, наша задача найти эту компоненту вне резонатора и сшить с (28). Для нее $H_\varphi = \partial_z A_\rho - \partial_\rho A_z$. Компоненты вектор-потенциала определим через плотности токов поляризации $J_\rho(\mathbf{r}) = i\omega\varepsilon_0(\varepsilon - 1)E_\rho(\mathbf{r})$, $J_z(\mathbf{r}) = i\omega\varepsilon_0(\varepsilon - 1)E_z(\mathbf{r})$ в виде

$$A_\rho = i\omega\varepsilon_0(\varepsilon - 1)\int\limits_V \cos(\varphi - \varphi')G(\mathbf{r} - \mathbf{r}')E_\rho(\mathbf{r}')d^3r',$$

$$A_z = i\omega\varepsilon_0(\varepsilon - 1)\int\limits_V G(\mathbf{r} - \mathbf{r}')E_z(\mathbf{r}')d^3r'.$$

Азимутально симметричная ФГ (17) в цилиндрической системе имеет вид

$$G = \frac{1}{4\pi}\int\limits_0^\infty \frac{\exp\big(-\sqrt{\kappa^2 - k_0^2}\,|z - z'|\big)J_0(\kappa\rho)J_0(\kappa\rho')}{\sqrt{\kappa^2 - k_0^2}}\,\kappa d\kappa.$$

Имеем компоненты вектор-потенциала

$$A_\rho(\rho, z) = -\frac{k_{zn}\omega\varepsilon_0(\varepsilon - 1)}{4\pi\sqrt{k_0^2\varepsilon - k_{zn}^2}} E_0 I_\rho(\rho, z),$$

$$A_z(\rho, z) = \frac{i\omega\varepsilon_0(\varepsilon - 1)}{4\pi} E_0 I_z(\rho, z),$$

где обозначены интегралы

$$I_\rho(\rho, z) = \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_{-h/2}^{h/2}$$

$$\times \int_0^R \frac{\rho' \cos(\varphi - \varphi') J_0(\kappa\rho) J_0(\kappa\rho') J_1\big(\rho\sqrt{k_0^2\varepsilon - k_{zn}^2}\big)}{\chi}$$

$$\times \exp\big(-\chi|z - z'|\big)\cos(k_{zn}z')\kappa d\kappa d^3r',$$

$$I_z(\rho, z) = \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_{-h/2}^{h/2} \int_0^R \frac{\rho' J_0(\kappa\rho) J_0(\kappa\rho') J_0\big(\rho\sqrt{k_0^2\varepsilon - k_{zn}^2}\big)}{\chi}$$

$$\times \exp\big(-\chi|z - z'|\big)\cos(k_{zn}z')\kappa d\kappa d^3r'.$$

В них $\chi = \sqrt{\kappa^2 - k_0^2}$, $\sqrt{k_0^2 - \kappa^2} = -i\chi$. Первый интеграл не зависит от угла и равен нулю. Действительно, интегрируя по $\varphi'$, получаем $\sin(-\varphi) - \sin(2\pi - \varphi) = 0$. Интегрирование по углу во втором интеграле дает $2\pi$. Интегрирование по $z'$ в $I_z$ приводит к множителю

$$I_n(\chi, z) = 2\,\frac{\chi\cos(k_{zn}z) + \exp(-h\chi/2)\cosh(\chi z) \times \big(n\pi/h \sin(n\pi/2) - \chi\cos(n\pi/2)\big)}{\chi^2 + k_{zn}^2},$$

поэтому для производной $\partial_\rho I_z(\rho, z)$ имеем

$$I'_z(\rho, z) = -2\pi \int_0^\infty \int_0^R \frac{\rho' J_1(\kappa\rho) J_0(\kappa\rho') J_0\big(\rho\sqrt{k_0^2\varepsilon - k_{zn}^2}\big)}{\chi}$$

$$\times I_n(\chi, z)\kappa^2\rho' d\rho' d\kappa.$$

При интегрировании по $\rho'$ применим теорему о среднем значении, взяв $\rho' J_0\big(\rho'\sqrt{k_0^2\varepsilon - k_{zn}^2}\big)$ в средней точке $\rho' = R/2$. В результате получим

$$I'_z(\rho, z) = \pi R I_0\big(R\sqrt{k_{zn}^2 - k_0^2\varepsilon}/2\big) \int_0^\infty \frac{J_1(\kappa\rho)\big(J_0(\kappa R) - 1\big)}{\chi}$$

$$\times \kappa I_n(\chi, z) d\kappa. \tag{29}$$

Интеграл следует вычислять численно, разбивая область интегрирования по $\kappa$ на две: $0 < \kappa < k_0$ и $k_0 < \kappa < \infty$ с заменой $\kappa$ на $\chi$. Поскольку реальная часть ДП для ЛП близка к нулю, мы ввели модифицированную функцию Бесселя. Внешнее магнитное поле при $\rho = R$ равно

$$H_\varphi(R, z) = \frac{i\omega\varepsilon_0(\varepsilon - 1)}{4} E_0 R I_0\big(R\sqrt{k_{zn}^2 - k_0^2\varepsilon}/2\big)$$

$$\times \int_0^\infty I_n(z, k_0, \chi)\frac{J_1(\kappa R)\big(1 - J_0(\kappa R/2)\big)}{\chi} I_n(\chi)\kappa d\kappa. \tag{30}$$

Приравниваем его компоненте (28) при $\rho = R$. При этом мы умножим равенство на $\cos(n\pi z/h)$ и проинтегрируем его по $z$ по границе раздела. В результате интегрирования

$$\tilde{I}_n(k_0, \chi) = \int_{-h/2}^{h/2} I_n(\chi, z)\cos(k_{zn}z)dz = \frac{h\chi}{\chi^2 + k_{zn}^2} +$$

$$\frac{\big(k_{zn}\sin\big(\frac{n\pi}{2}\big) - \chi\cos\big(\frac{n\pi}{2}\big)\big)\big[k_{zn}\sin\big(\frac{n\pi}{2}\big)\big(1 + \exp(-h\chi)\big) + \chi\cos\big(\frac{n\pi}{2}\big)\big(1 - \exp(-h\chi)\big)\big]}{\chi^2 + k_{zn}^2}.$$

При больших $\chi$ этот интеграл убывает как $1/\chi$. Окончательно имеем уравнение

$$\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} = \alpha_n(\omega) =$$

$$\frac{2(h/R) I_1\big(R\sqrt{k_{zn}^2 - k_0^2\varepsilon}\big)}{\sqrt{k_{zn}^2 - k_0^2\varepsilon}\, I_0\big(R\sqrt{k_{zn}^2 - k_0^2\varepsilon}/2\big) \int_0^\infty \tilde{I}_n(k_0, \chi) \times \frac{J_1(\kappa R)\big(1 - J_0(\kappa R/2)\big)}{\sqrt{\kappa^2 - k_0^2}}\kappa d\kappa}. \tag{31}$$

В нем величина $\alpha_n$ комплексная и большая по модулю, причем с малой мнимой частью. Соответственно $\varepsilon \approx 0$, и имеем частоты $\omega_n = \omega_0/\sqrt{1 - [(\alpha_n(\omega_0) + 1)\varepsilon_L]^{-1}}$. Находить комплексные корни (31) целесообразно методом итераций. В качестве начального приближения мы использовали $\omega = \omega_0$. Результаты представлены в таблице. Отметим также, что с использованием точных уравнений (22) и (23) также можно сформулировать итерационные алгоритмы уточнения корней. Так, из уравнения (23) для $n = 1$ при учете трех членов в разложении тангенса получаем

$$\varepsilon = \frac{2(k_0 r)^4\varepsilon^2/15}{1 + i(k_0 r) - (k_0 r)^2/3} = \alpha_1.$$

Начальное приближение следует взять из условия $\varepsilon' = 0$, т.е. $\omega_1 = \sqrt{\omega_p^2/\varepsilon_L - \omega_c^2}$. Теперь, имея ненулевую комплексную ДП, можно взять первую итерацию. Поскольку величина $\alpha_1(\omega_1)$ очень мала, достаточно одной итерации.

## 5. ЛП в длинных наночастицах

Под длинными наночастицами будем понимать такие, длина которых удовлетворяет соотношению $L \sim \lambda$, а

Реальные части круговых частот (в THz) серебряного цилиндрического резонатора с $R = 4\,\mathrm{nm}$ по формулам (31), (19) и (12)

| $N$ | $h = 6$, nm | | |
|---|---|---|---|
| | (31) | (19) | (12) |
| 1 | 5137.128 | 4890.883 | 4891.887 |
| 2 | 5138.009 | 4891.915 | 4891.926 |
| 3 | 5138.213 | 4891.929 | 4891.933 |
| 4 | 5138.232 | 4891.933 | 4891.936 |
| $n$ | $h = 12$, nm | | |
| 1 | 5138.078 | 4891.729 | 4891.832 |
| 2 | 5138.959 | 4891.887 | 4891.912 |
| 3 | 5139.164 | 4891.916 | 4891.927 |
| 4 | 5139.183 | 4891.926 | 4891.932 |

поперечный размер мал: $k_0 r \ll 1$. Такие частицы можно рассматривать как наноантенны. Это характерно для нанопроволок, длинных УНТ, графеновых нанолент. Строгий подход для них требует решения ИУ. При малом поперечном размере они сводятся к уравнениям типа Галена, Поклингтона и к их модификациям [18]. Кроме продольных резонансов возможны и резонансы, связанные с поперечными размерами. В силу существенной длины компоненту продольной плотности тока можно считать не зависящей от поперечных координат и взять в виде $J_z = \sin(n\pi z/L)$, $n = 1, 2, \ldots$, т. е. считать, что на концах она обращается в нуль. Эта компонента создает внутри частицы плотность объемного заряда $\rho_V(\omega) = i(n\pi/L)\cos(n\pi z/L)/\omega$. Полная компонента $E_z$ внутри частицы определяется уравнением

$$E_z(\omega, z) = \frac{\sin(n\pi z/L)}{i\omega\varepsilon_0\big(\varepsilon(\omega) - 1\big)} = \frac{1}{i\omega\varepsilon_0}\int\limits_0^L \Big[k_0^2 K(\omega, z - z')$$

$$\times \sin(n\pi z'/L) + \frac{(n\pi/L)\partial_z K(\omega, z - z')}{\omega}\cos(n\pi z/L)\Big]dz', \qquad (32)$$

где обозначено ядро

$$K(\omega, \rho, z - z') = R$$

$$\times \int\limits_0^\infty \frac{J_0(\kappa\rho)J_1(\kappa R)\exp\big(-\sqrt{\kappa^2 - k_0^2}\,|z - z'|\big)}{2\sqrt{\kappa^2 - k_0^2}}\,d\kappa.$$

Мы рассматриваем это уравнение внутри частицы, считая, что левая часть от $\rho$ не зависит. Умножая на $\rho$ и интегрируя, получим то же уравнение с ядром

$$\tilde{K}(\omega, z - z') = \frac{1}{R}\int\limits_0^\infty \frac{J_1^2(\kappa R)\exp\big(-\sqrt{\kappa^2 - k_0^2}\,|z - z'|\big)}{\kappa\sqrt{\kappa^2 - k_0^2}}\,d\kappa.$$

Умножая (32) на $\sin(n\pi z/L)$ и интегрируя по $z$, получаем характеристическое уравнение

$$\frac{1 - (-1)^n}{(n\pi z/L)\big(\varepsilon(\omega) - 1\big)} = \int\limits_0^L\int\limits_0^L \sin(n\pi z/L)\Big[k_0^2\tilde{K}(\omega, z - z')$$

$$\times \sin(n\pi z'/L) + \frac{(n\pi/L)\tilde{K}'(\omega, z - z')}{\omega}\cos(n\pi z/L)\Big]dz'dz.$$

Левая часть обращается в нуль для четных индексов. Правую часть можно упростить интегрированием по частям:

$$\int\limits_0^L \tilde{K}'(\omega, z - z')\cos(n\pi z/L)dz' = \tilde{K}(\omega, z - z')\big((-1)^n - 1\big)$$

$$+ (n\pi z/L)\int\limits_0^L \tilde{K}(\omega, z - z')\sin(n\pi z/L)dz'.$$

Интегралы по координате берутся аналитически, и остается сходящийся спектральный интеграл. Находить комплексные корни удобно методом итераций, для чего начальные приближения можно искать, как и выше, из условий $k_0\sqrt{\varepsilon/(\varepsilon + 1)} = n\pi/L$. Это уравнение весьма приближенное, поскольку не учитывает кривизну провода. Строгий подход требует решения уравнения Зоммерфельда для волны вдоль провода [19], а не уравнения Ценнека. Для волны Зоммерфельда внутри провода можно выразить единственную компоненту электрического вектора Герца через функцию Бесселя в виде

$$\Pi_z = AJ_0\big(\sqrt{\varepsilon k_0^2 - k_z^2}\big)\exp(-ik_z z),$$

а вне провода — через функцию Макдональда

$$\Pi_z = BK_0\big(\rho\sqrt{k_z^2 - k_0^2}\big)\exp(-ik_z z).$$

В результате сшивания полей получаем

$$\varepsilon = \alpha = -\frac{\sqrt{k_0^2 - k_z^2}}{\sqrt{k_z^2 - k_z^2}}\,\frac{J_0\big(R\sqrt{k_0^2\varepsilon - k_z^2}\big)K_1\big(R\sqrt{k_z^2 - k_0^2}\big)}{K_0\big(R\sqrt{k_z^2 - k_0^2}\big)J_1\big(R\sqrt{k_0^2\varepsilon - k_z^2}\big)}. \qquad (33)$$

При малой длине провода, положив $k_z = n\pi/L$, найдем из условия $\varepsilon \approx 0$ резонансные частоты. При этом величина

$$\alpha \approx -\frac{(n\pi/L)}{\sqrt{(n\pi/L)^2 - k_0^2}}\,\frac{I_0\big(R\sqrt{(n\pi/L)^2}\big)K_1\big(R\sqrt{(n\pi/L)^2 - k_0^2}\big)}{K_0\sqrt{(n\pi/L)^2 - k_0^2}\,I_1(n\pi R/L)}$$

должна быть мала. Существенно ниже оптических частот волна Зоммерфельда в проводе идет чуть медленнее скорости света. На этих частотах ДП комплексная и большая по модулю. В этом случае резонансное условие $k_0 = n\pi/L$ при малых индексах и большой длине достаточно точное, а резонансные частоты низкие. Уравнение (33) использовать неудобно. При $R \to \infty$ оно переходит в уравнение Ценнека, которое проще использовать для начального приближения.

Аналогично нанопроводу формулируется уравнение для ЛП в УНТ с той разницей, что задается плотность поверхностного тока $j_z = \sin(n\pi z/L)$. Она формирует плотность поверхностного заряда $\rho_S(\omega) = i(n\pi/L)\cos(n\pi z/L)/\omega$. Теперь объемные интегралы заменяются поверхностными, поскольку все величины содержать дельта-функцию $\delta(\rho - R)$. Уравнение (32) принимает вид

$$E_z(\omega, z) = \frac{\sin(n\pi z/L)}{\sigma_{zz}(\omega)} = \frac{1}{i\omega\varepsilon_0}\int_0^L \Big[k_0^2\,\overline{K}(\omega, z-z')$$

$$\times \sin(n\pi z'/L) + \frac{(n\pi/L)\partial_z\,\overline{K}(\omega, z-z')}{\omega}\cos(n\pi z/L)\Big]dz'$$

с ядром

$$\overline{K}(\omega, z-z') = R$$

$$\times \int_0^\infty \frac{J_0(\kappa R)J_0(\kappa R)\exp\left(-\sqrt{\kappa^2-k_0^2}\,|z-z'|\right)}{2\sqrt{\kappa^2-k_0^2}}\,\kappa d\kappa.$$

Динамическая проводимость УНТ $\sigma_{zz}(\omega)$ определена в [20]. Приближенное решение задачи для $E$-плазмона получается из условия $k_z = n\pi/L = k_0\sqrt{1-4/\left(\eta_0\sigma_{zz}(\omega)\right)^2}$. Оно также соответствует приближению большого радиуса. Для получения ДУ в бесконечной УНТ возьмем плотность тока в виде $J_z = \exp(-ik_z z)\delta(\rho - R)$ и найдем для нее компоненту поля

$$E_z(R, z) = \frac{\exp(-ik_z z)}{2\pi i\omega\varepsilon_0}\int_0^\infty (k_0^2-k_z^2)\,\frac{J_0(\kappa R)J_0(\kappa R)}{\kappa^2+k_z^2-k_0^2}\,\kappa d\kappa$$

$$= \frac{\exp(-ik_z z)}{\sigma_{zz}}. \tag{34}$$

Интеграл (34) существует, поскольку величина $k_0$ комплексная. Сокращая на экспоненциальный множитель, получаем уравнение

$$k_z^2 = k_0^2 - \frac{2\pi i k_0}{\eta_0\,\sigma_{zz}(\omega)\int_0^\infty \frac{J_0(\kappa R)J_0(\kappa R)}{\kappa^2+k_z^2-k_0^2}\,\kappa d\kappa}. \tag{35}$$

Оно является аналогом уравнения для поверхностного $E$-плазмона вдоль графеновой плоскости. Для графеновой наноленты малой ширины $W$ и длины $L$ можно написать $J_z = \sin(n\pi z/L)\delta(x)$. В силу малой ширины пренебрегаем зависимостью от $y$ и компонентой $J_y$. Имеем

$$W\,\frac{2\pi\omega\varepsilon_0[(-1)^n-1]}{\sigma(\omega)(n\pi/L)} = \int_0^\infty d\kappa\int_0^{\pi/2} d\varphi\int_0^L\int_0^L \sin(n\pi z/L)$$

$$\times\,\frac{\sin^2\left(\kappa\sin(\varphi)W/2\right)}{(k_yW)^2}\,\frac{\exp\left(-i\sqrt{k_0^2-\kappa^2}|z-z'|\right)}{\sqrt{k_0^2-\kappa^2}}$$

$$\times \sin(n\pi z'/L)\kappa^3 dz'dz.$$

Здесь при интегрировании мы перешли к полярной системе координат. Интеграл по углу вычисляем по теореме о среднем значении, взяв среднюю точку $\varphi = \pi/4$, что дает множитель $\pi\sin^2(\kappa\pi W/8)/2$. Интегралы по координатам $z$ и $z'$ вычисляются явно. Таким образом, правая часть представляется сходящимся спектральным интегралом.

## 6. Частицы в форме тора и гантели

Тор с радиусами $R$ и $r$ может поддерживать низкочастотные азимутальные колебания, соответствующие длинам $L = 2\pi(R+r)$, $L = 2\pi(R-r)$ и $L = 2\pi R$. В обозначении $\omega_r = c/(R+r)$ комплексная частота определяется из уравнения

$$\tilde{\omega}_n = \sqrt{\omega_n^2 - i\omega_n\omega_c} = \omega_P\sqrt{(n\omega_r/\omega_n)^2-1}\Big/$$

$$\sqrt{(n\omega_r/\omega_n)^2(\varepsilon_L+1)-\varepsilon_L} \approx \omega_n - i\omega_c/2. \tag{36}$$

В нем $\omega_r/\omega_n > 1$ и оно неявное. Решение в первом приближении можно записать, пренебрегая под корнями единицей и $\varepsilon_L$ в виде:

$$\omega_n^{(1)} = \omega_P/\sqrt{\varepsilon_L+1} + i\omega_c/2.$$

Подставляя его в (36), получим (сходимость имеет место при двух итерациях)

$$\omega_n = i\omega_c/2 + \omega_P\sqrt{(n\omega_r/\omega_n^{(1)})^2-1}\Big/$$

$$\sqrt{(n\omega_r/\omega_n^{(1)})^2(\varepsilon_L+1)-\varepsilon_L}. \tag{37}$$

Если пренебречь диссипацией, т. е. взять

$$\varepsilon_L\omega_n^2 - \omega_P^2 = (n^2\omega_r^2/\omega_n^2)[(\varepsilon_L+1)\omega_n^2-\omega_P^2],$$

то получим уравнение четвертой степени

$$\omega_n^4 - \omega_n^2\left[\omega_P^2/\varepsilon_L + n^2\omega_r^2(1+1/\varepsilon_L)\right] + n^2\omega_r^2\omega_P^2/\varepsilon_L = 0.$$

Его решение

$$\omega_n^2 = \frac{\omega_P^2/\varepsilon_L + n^2\omega_r^2(1+1/\varepsilon_L)}{2}$$

$$+\sqrt{\frac{\omega_P^2/\varepsilon_L+n^2\omega_r^2(1+1/\varepsilon_L)}{4} - \frac{n^2\omega_r^2\omega_P^2}{\varepsilon_L}}$$

удобно преобразовать при $n = 1$:

$$\omega_n^2 = \frac{\omega_P^2/\varepsilon_L + \omega_r^2 + \omega_r^2/\varepsilon_L}{2} + \frac{|\omega_P^2/\varepsilon_L - \omega_r^2|}{2} \times \sqrt{1 + \omega_r^2 \frac{2\omega_P^2 + \omega_r^2}{[\omega_P^2 - \varepsilon_L\omega_r^2]^2}}.$$

Если тор мал и $\omega_r^2 > 2\omega_P^2$, получаем

$$\omega_n^2 \approx \omega_r^2\big(1 + 3/(4\varepsilon_L)\big) - \omega_P^2/(4\varepsilon_L^3).$$

Это решение следует отбросить, так как частота лежит существенно выше частоты ППР. Применимость метода ППР соответствует условию $\mathrm{Re}(\varepsilon < 1)$. Если тор большой и $\omega_P^2/\varepsilon_L > \omega_r^2$, то частота лежит вблизи ППР:

$$\omega_n^2 \approx \frac{\omega_P^2}{\varepsilon_L} - \frac{\omega_r^2(1 - 1/\varepsilon_L)}{2} + \frac{\omega_r^2}{\omega_P^2}\,\frac{\omega_P^2/\varepsilon_L - \omega_r^2}{2}.$$

Это приближение более грубое, чем (37). Аналогично можно рассмотреть колебания с заменой $R + r \to R - r$ (рис. 1). Такие колебания создают магнитно-дипольные поля. Высокочастотные колебания в виде бегущей волны вдоль окружности радиуса $r$ могут существовать, если они синхронизированы, а именно поля в точках $\rho = -(R \mp R)$ и в $\rho = (R \pm r)$ должны быть в фазе или противофазе. Для частот ПП, бегущих вдоль окружностей, получаем $rk_s = m$. Для частот вдоль большой окружности $Rk_x = n$. Поэтому $r/R = m/n < 1/2$, где $m$ и $n$ целые, причем четность–нечетность колебаний определяется $n$. Хотя эти соотношения приближенные, они определяют размеры, при которых существуют такие ЛП. В частности, при $m = 1$ и $n = 3$ колебания противофазные при $\rho = \pm R$, а при $n = 4$ — синфазные. Как и для ДУ (36), это магнитно-дипольные поля с распределенными магнитными диполями, причем противоположные магнитные диполи ориентированы либо в одном направлении, либо в противоположных направлениях. Здесь начало координат цилиндрической системы взято в центре тора. Расчеты по формуле (36) с учетом потерь даны на рис. 1 и 2. Достаточно использовать две итерации.

Частицы в форме гантели будем рассматривать в предположении, что радиус шаров $r$ много больше радиуса цилиндра их соединяющего. Длина цилиндра $l$. Тогда есть „низкочастотные колебания“ $k_s = k_0\sqrt{\varepsilon/(\varepsilon + 1)} = n/(2r + l)$, $n = 1, 2, \ldots$ и „высокочастотные колебания“ с длиной волны Ценнека $\lambda_s = 2\pi/k_s$, укладывающейся на окружности $2\pi r$, т.е. $k_s r = m$. Но при этом целое число полуволн также должно укладываться на длине $l$, т.е. $l/r = n\pi/m$. Ориентации магнитных диполей (поляризации колебаний) различные, как и в случае тора. Тип диполей соответствующего ЛП определяется по картине тока, текущего в частице. Высшие колебания соответствуют квадруполям и мультиполям. Поскольку все ПП в немагнитной частице соответствуют Е-ПП, поляризацию можно определить по касательной компоненте электрического поля

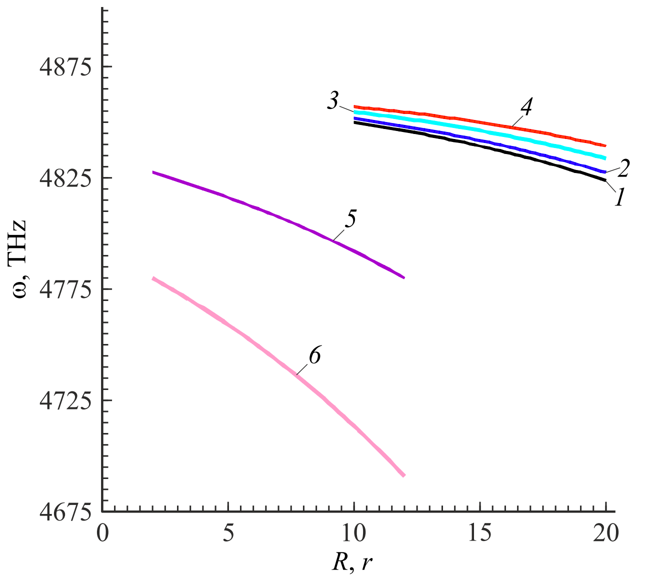


**Рис. 1.** Резонансные частоты (в THz) для контура $R + r$ (кривые *1, 2*), $R$ (*3*) и $R - r$ (*4*) в зависимости от $R$ (nm) при $r = 2$ nm (кривые *2–4*) и 3 nm (*1*), а также частоты для контура $R + r$ в зависимости от $r$ (nm) при $R = 20$ nm (кривая *5*) и $R = 30$ nm (*6*). Материал — серебро, $\omega_c = 3.57 \cdot 10^{16}$ Hz.

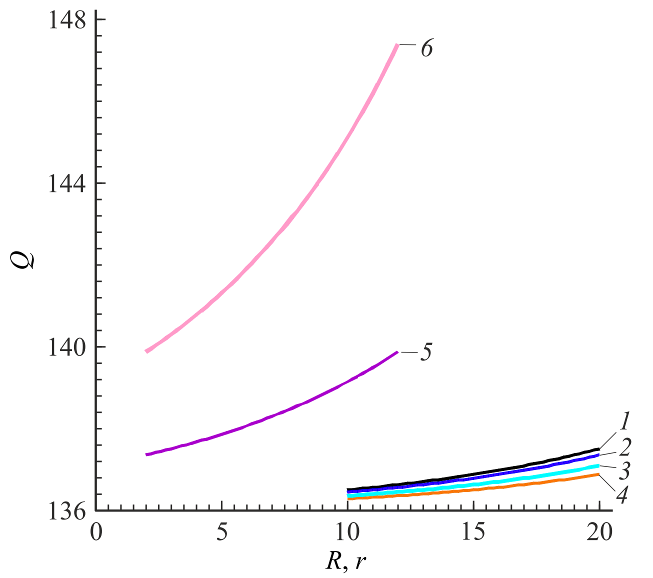


**Рис. 2.** Добротности колебаний, соответствующие рис. 1 (номера кривых резонансов и добротностей совпадают).

к поверхности. Так, для сферической частицы в сферической системе координат возможны три поляризации с одинаковыми частотами: ПП движется вдоль экватора, ПП движется вдоль нулевого меридиана ($\varepsilon = 0$), и ПП движется вдоль меридиана $\varepsilon = 90°$. Конечно это приближения, поскольку кривая поверхность заменена плоской, а точные поля имеют достаточно сложный вид. Но если решать задачу строго, поворот в плоскостях на угол $\varphi$ и $\theta$ тоже даст трехкратное вырождение поляризации. Обозначая $\omega_r = c/(2r+l)$, получаем уравнение для определения частот в отсутствии потерь

$$\omega_n^4 - \omega_n^2\left[\omega_P^2/\varepsilon_L + \omega_r^2 n^2(1+1/\varepsilon_L)\right] - n^2\omega_r^2\omega_P^2/\varepsilon_L = 0.$$

После нахождения решений $\omega_n$ потери приближенно можно участь путем замены $\omega_n \to \omega_n + i\omega_c/(2\omega_n)$.

## 7. Обсуждение результатов и выводы

В работе показано, что метод ППР является хорошим приближением для определения частот ЛП. Это связано с квазистатическим характером указанных резонансов. Все описанные выше резонансные частоты $\omega_n$ соответствуют формуле

$$\sqrt{\varepsilon(\omega_n)/\left(\varepsilon(\omega_n)+1\right)} = n\omega_r/\omega_n,$$

где частота $\omega_r = c/L$ связана с неким размером $L$. Если он большой и $n\omega_r/\omega_n \ll 1$, то резонансу соответствует $\varepsilon(\omega_n) \approx 0$. Это резонанс объемного плазмона $\omega_n = i\omega_c/2 + \sqrt{\omega_P^2/\varepsilon_L - \omega_c^2/4}$, т.е. $\omega_n = \omega_0 + i\omega_c/2$. С ростом $n$ правая часть увеличивается, и при $n\omega_r/\omega_n \gg 1$ имеем условие $\varepsilon(\omega_n) \approx -1$. Это ППР. При $n \to \infty$ имеем

$$\omega_\infty = i\omega_c/2 + \sqrt{\omega_P^2/(\varepsilon_L+1) - \omega_c^2/4} = \omega_{spr} + i\omega_c/2.$$

Для малой частицы правая часть всегда большая, т.е. $\varepsilon(\omega_n) + 1 \approx 0$, епри этом равенство тем точнее, чем больше $n$. Соответственно $\omega_{spr}$ — точка сгущения. Чем выше замедление ПП, тем выше точность метода. Частоты $\omega_{spr}$ и $\omega_0$ отличаются мало и, если резонансная частота близка к ним, замедление ПП существенное. Достижение высокого замедления связано со снижением потерь. Сильно снизить потери в металлических частицах (например, на два порядка) можно, используя низкие температуры. Везде выше использованы макроскопические параметры для наночастиц. Это является сильным допущением. Микроскопическая поляризуемость нанокластера может существенно отличаться от значения для массивного образца (в котором атомы расположены периодически) в основном из-за влияния границ и изменения внутреннего поля. Строго задачу следует решать методами квантовой механики с учетом возбуждения кластера полем плоской монохроматической волны. Такие задачи, как правило, не решаемые даже в приближениях. Наличие границ при наличии свободных электронов приводит к существенному изменению частоты столкновений [2]. Для нанокластеров, описываемых проводимостью, возникают проблемы, связанные с размерным квантованием и с баллистическим транспортом. Участвующие в проводимости электроны движутся со скоростью Ферми, т.е. характеризуются длиной волны де-Бройля $\lambda = 2\pi\hbar/(m_e v_F)$. Частицы с меньшими энергиями не участвуют в направленном движении. В случае большой длины свободного пробега электрона $\bar{\lambda}_e \gg L$ при движении вдоль продольного размера возникает $n = 2L/\bar{\lambda}$ уровней, ему соответствующих (эффект размерного квантования). Также имеем $m = 2W/\bar{\lambda}$ уровней, соответствующих поперечному размеру $W$. Эти последние уровни для длинной графеновой наноленты соответствуют числу продольных мод проводимости, и поперечных мод, которые квантуются. Реально для такой КЯ (графеновой наноленты) следует решать УШ с вектор-потенциалом, соответствующим электромагнитному полю. Если лента (например, металлическая) имеет еще и толщину $t$, возникает трехмерный объект — КЯ с примерно $8LWt/\bar{\lambda}^3$ уровнями. Эти уровни соответствуют именно электронам проводимости. Модели абсолютно высоких стенок с ВФ $\psi = \sin(n\pi z/L)\sin(m\pi y/W)\sin(k\pi x/t)$ соответствует известный результат (1) с завышением энергий, поэтому она не позволяет получать какие-либо результаты для частот перехода. Если известен потенциал в этом КЯ с учетом всех атомов, или приближенный потенциал для электронов проводимости, для которых может быть решено одночастичное УШ, то можно определить уровни энергии и соответственно частоты переходов. Поляризуемость такого метаатома (квантовой точки или КЯ) в поле плоской волны оптического диапазона можно определять методом возмущений. Большое число атомов в квантовой точке позволяет надеяться, что макроскопическая ДП даст правильный качественный результат. Макроскопические экспериментальные параметры металлов вблизи перехода реальной части ДП через нуль надо аппроксимировать достаточно точно. Точность использованной аппроксимации с одним членом $\varepsilon_L$ в этом диапазоне ухудшается, поэтому следует брать два или три терма Лоренца. Для не слишком малой частицы, когда еще можно ввести для нее макроскопическую скорость Ферми, и время пролета $\tau = 2r/v_F$, для которой существенно меньше макроскопического времени релаксации $\tau_r = 1/\omega_c$, ЧС можно взять в виде $\omega_c = v_F$, где $v_F$ — скорость Ферми, учитывая то, что переносящие ток электроны находятся в окрестности уровня Ферми. Однако при упругом (зеркальном) рассеянии от стенок импульс по модулю сохраняется, а потери связаны с неупругими рассеяниями, т.е. с коэффициентом зеркального рассеяния, поэтому реальная ЧС $\omega_c$ будет меньше. При воздействии быстропеременных полей с амплитудой $E_0$ и частотой $\omega_n$ электроны колеблются около ионов решетки с этой резонансной частотой $\omega_n$, при этом размах колебаний уменьшается с частотой $r_n = E_0(e/m_e)/|\omega_n^2 - i\omega_n\omega_c|$ [14]. В этой модели рассматриваются все электроны. При размерах частицы существенно больше $r_n$ границы перестают сильно влиять на $\omega_c$. С ростом частоты смешение уменьшается, и уменьшается влияние границ, т.е. ЧС $\omega_c$ должна снижаться. В сильных полях смещение больше, а при свободных колебаниях амплитуда затухает со временем, т.е. направленное смещение электронов становится меньше. При этом ЧС $\omega_c$ должна уменьшаться. Таким образом, $\omega_c$ зависит от резонансной частоты и амплитуды колебаний. При малой амплитуде влияние границ не сказывается, а частоты $\omega_n$ изменяются слабо около частоты ППР, что позволяет не учитывать зависимость $\omega_c(\omega_n)$. Для оценки частот ЛП можно использовать макроскопическое значение ЧС $\omega_c$. Получение указанных моделей для ЧС — отдельная сложная задача, приводящая к нелинейным уравнениям для определения частот $\omega_n$.

Рассмотрим в качестве примера метаатом в виде графеновой 2DEG-области с размерами $L$ и $W$ (квантовую точку). Поверхностная проводимость графена, полученная из линейной дисперсии (для электронов и дырок в окрестности точек Дирака) и без учета межзонных переходов дается фактически формулой Друде [21]:

$$\sigma(\omega,\mu,\omega_c,T)=\frac{\sigma_{\text{intra}}(0)}{1+i\omega/\omega_c}, \tag{38}$$

$$\sigma_{\text{intra}}(0)=\sigma_0=\frac{e^2k_{\text{B}}T}{\pi\hbar^2\omega_c}\ln\left(2\left[1+\cosh\left(\frac{\mu_c}{k_{\text{B}}T}\right)\right]\right). \tag{39}$$

Здесь $\mu_c$ — электрохимический потенциал, $T$ — температура. Поскольку, согласно Друде, на постоянном токе $\sigma(0)=\sigma_0=en_Sv_{\text{F}}$, из (38) определяем поверхностную концентрацию электронов и дырок проводимости $n_S=\sigma_0/(ev_{\text{F}})$. Длина свободного пробега $\lambda_e$ в графене весьма большая (порядка $\mu$m). Если размеры кластера существенно меньше, столкновениями можно пренебречь. При малой частоте $\omega/\omega_c\ll 1$ проводимость (38) баллистическая $\sigma_{\text{intra}}(0)$ для кластера $L\ll\lambda_e$ и диффузионная при $L\gg\lambda_e$. В общем случае $\sigma=\sigma_{\text{intra}}(0)(1+L/\lambda_e)$. При большой частоте длина пробега $\lambda_e$ уменьшается, поэтому проводимость становится реактивной (индуктивной), малой и баллистической $\sigma=-i\sigma_{\text{intra}}(0)\omega_c/\omega$. Это соответствует тому, что с увеличением частоты вклад в проводимость уменьшается из-за колебательного характера и уменьшения амплитуды колебаний (с уменьшением периода уменьшается пробег между столкновениями). Тогда существенную роль начинает играет кинетическая индуктивность, которая при направлении тока вдоль большого размера в таком 2DEG имеет вид $L_Q=m_ev_{\text{F}}L/(W\sigma_0e)$. Она и квантовая емкость $C_Q$ вносят вклад в поверхностную проводимость графенового фрагмента:

$$\sigma(\omega)=-i\sigma_0(1+L/\lambda_e)\omega_c/\omega+iW\omega C_Q+W/(i\omega L_Q),$$

где $C_Q=e^2\mu_c/(\pi v_{\text{F}}\hbar^2)$. Записывая условие резонанса $k_0L\sqrt{1-4/\sigma^2}=n\pi$, получаем

$$\omega_n^4+\frac{\omega_n^2}{4[WC_Q\omega_n^2-W/L_Q-\sigma_0(1+L/\lambda_e)\omega_c]^2}$$
$$=\frac{n^2\Omega^2}{[WC_Q\omega^2-W/L_Q-\sigma_0(1+L/\lambda_e)\omega_c]^2}.$$

Здесь $\Omega=c\pi/(2L)$. Явные решения можно получить, если пренебречь квантовой емкостью. Резонансы в поперечном направлении получаются при замене $L\leftrightarrow W$. Формулы работают для небольших $n$.

Что касается формулы Друде–Лоренца для ДП металла, то она весьма точная в ИК и более низкочастотных диапазонах. Для оптических ЛП в ней желательно взять несколько термов Лоренца, аппроксимируя реальные экспериментальные ДП металлов. Так, для серебра $\varepsilon'(\omega)$ переходит через нуль трижды, поэтому одного значения $\varepsilon_L$ явно недостаточно. Сложная частотная зависимость ДП приводит к неявным и громоздким формулам, резонансные частоты для которых следует определять итерационно. Обычно двух итераций достаточно. Что касается учета одной константы $\varepsilon_L$ в приведенных формулах, то соответствующая погрешность порядка нескольких процентов, как и погрешность самих квазистатических формул. Следует отметить, что использование строгих формул приводит к спектру частот, сгущающихся к частоте $\omega_0=\omega_P/\sqrt{\varepsilon_L}$, тогда как квазистатический подход и метод ППР приводят к точке сгущения спектра $\tilde{\omega}_P=\omega_P/\sqrt{\varepsilon_L+1}$. Отметим также, что часто частицы рассматриваются в некой прозрачной среде с ДП $\tilde{\varepsilon}$. В этом случае все результаты получаются заменой $k_0\to k_0\sqrt{\tilde{\varepsilon}}$ и $\varepsilon_L\to\varepsilon_L-\tilde{\varepsilon}$. Наконец, мы использовали дисперсию Ценнека для плоской границы раздела. При этом получили достаточно простые результаты. Аналогично можно получить ДУ Ценнека для сферической и цилиндрической поверхностей частиц, если аналогично выводу формулы (33) рассматривать ПП, бегущие по координате $\varphi$ для цилиндра или сферы. Такие ДУ существенно более сложные и неявные, но они правильно учитывают кривизну поверхности и дают более точные результаты.

### Финансирование работы

Работа поддержана Министерством образования и науки РФ в рамках выполнения государственного задания (проект № FSRR-2023-0008).

### Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

## Список литературы

[1] Л.А. Дымкан, В.А. Богатырев, С.Ю. Щеголев, Н.Г. Хлебцов. *Золотые наночастицы: синтез, свойства, биомедицинское применение* (Наука, М., 2008)
[2] В.В. Климов. *Наноплазмоника* (Физматлит, М., 2009)
[3] В.В. Климов. УФН, **178** (8), 875 (2008).
[4] А.В. Елецкий. УФН, **167**, 945 (1997). [A.V. Eletskii. Phys. Usp., **40**, 899 (1997). DOI: 10.1070/PU1997v040n09ABEH000282]
[5] Л. Новотный, Б. Херхт. *Основы нанооптики* (Физматлит, М., 2009)
[6] Ю.И. Петров. *Физика малых частиц* (Наука, М., 1982)
[7] S.G. Rodrigo. *Optical Properties of Nanostructured Metallic Systems* (Springer, Heidelberg, Dordrecht, London, NY., 2012)

[8] C.F. Bohren, D.R. Huffman. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (Wiley, NY., 1983)

[9] М.В. Давидович. Квант. электрон., **49** (9), 868 (2019). DOI: 10.1070/QEL16950

[10] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Квантовая механика. Нерелятивистская теория* (ГИФМЛ, М., 1963)

[11] R. Dreizler, E. Gross. *Density Functional Theory* (Plenum Press, NY., 1995)

[12] Л.Д. Гольдштейн, Н.В. Зернов. *Электромагнитные волны* (Сов. Радио, М., 1971)

[13] Г.Т. Марков, А.Ф. Чаплин. *Излучение электромагнитных волн* (Радио и связь, М., 1983)

[14] А.И. Ахиезер, И.А. Ахиезер. *Электромагнетизм и электромагнитные волны* (Высшая школа, М., 1985)

[15] М.В. Давидович. Опт. и спектр., **130** (10), 1520 (2022). DOI: 10.21883/EOS.2022.10.54863.3231-22 [M.V. Davidovich. Opt. Spectr., **130** (10), 1263 (2022).]

[16] М.В. Давидович. ЖТФ, **94** (3), 385 (2024). DOI: 10.61011/JTF.2024.03.57376.312-23 [M.V. Davidovich. Tech. Phys., **69** (3), 365 (2024).]

[17] Г.Т. Марков, А.Ф. Чаплин. *Излучение электромагнитных волн* (Радио и связь, М., 1983)

[18] M. Gastine, L. Courtois, J.L. Dormann. IEEE Trans., **MTT-15** (12), 694 (1967).

[19] М.В. Давидович. ЖТФ, **92** (10), 1537 (2022). [M.V. Davidovichg. Tech. Phys., **67** (10), 468 (2022). DOI: 10.1134/S106378422207012X]

[20] Л.А. Вайнштейн. *Электромагнитные волны* (Радио и связь, М., 1988)

[21] G.Y. Slepyan, S.A. Maksimenko, A. Lakhtakia, O.M. Yevtushenko, A.V. Gusakov. Phys. Rev. B, **57**, 9485 (1998). DOI: 10.1103/PhysRevB.57

[22] G.W. Hanson. J. Appl. Phys., **103**, 064302–8 (2008). DOI: 10.1063/1.2891452